

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-352845  
 (43)Date of publication of application : 19.12.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/09  
 G03G 5/147  
 G03G 9/097  
 G03G 9/08  
 G03G 15/01  
 G03G 15/02  
 G03G 15/08

(21)Application number : 11-164722

(22)Date of filing : 11.06.1999

(71)Applicant : CANON INC

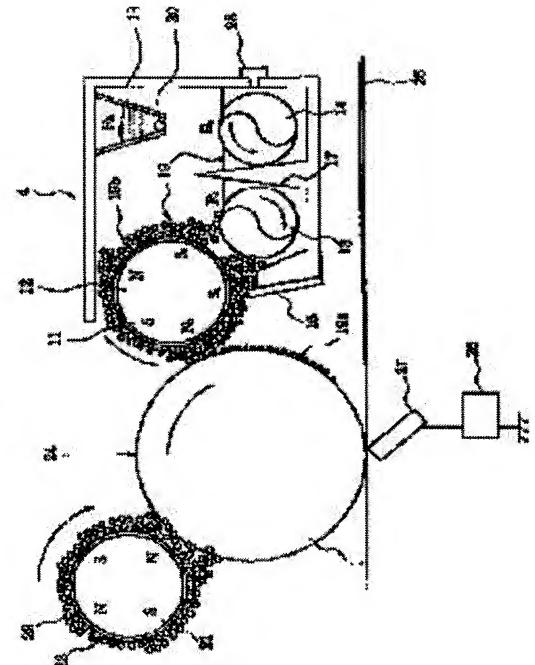
(72)Inventor : OKADO KENJI  
 YOSHIZAKI KAZUKI  
 MIKURIYA YUJI  
 KATSUTA YASUSHI  
 YANAI SHINYA

## (54) IMAGE FORMING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an image forming method by which image density is not changed and line reproducibility is not lowered even in the case of performing continuous printing for many sheets.

**SOLUTION:** This image forming method includes an electrifying stage for electrifying a latent image carrier 1 by bringing a contact electrifying means into contact with the carrier 1, a latent image forming stage for forming an electrostatic latent image on the electrified carrier 1, and a developing stage for forming a toner image by carrying two-component type developer having toner 19a and magnetic carrier 19b and developing the electrostatic latent image with the toner of the two-component type developer. In the method, the volume resistance value (A) of the surface layer of the latent image carrier is 108 to 1014 Ω.cm, the toner incorporates binding resin and carbon black, the weight average particle of the toner is 3 to 10 μm, and the average primary particle diameter of the carbon black is 13 to 60 μm. Assuming that the number of particles of a flocculated lump having <10 primary particles in a dispersed state in the toner is (a) and the number of particles of the flocculated lump having ≥10 primary particles is (b), a≤b is satisfied.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	07.06.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	01.02.2005





所望の値にすることが難しかった。

[0006]このため、異なる帶電の均一化を図るために、特に昭63-14966号公報に示されるように、所望のVdに相当するDC電圧に $2 \times Vt$ 以上のビーグ電圧を持つAC+AC帶電方式が用いられる。これは、ACによる電位のならし効果を目的としたものであり、被帶電体の電位はAC電圧のビーグの中央であるVdに収束し、環境変動の如き外乱には影響されにくく。

[0007]しかししながら、このような帶電方法において、その本質的な帶電機構は、帶電部材から感光体への放電現象を用いているため、先に述べたように帶電必要とされる電圧は感光体表面電位以上の場合が必要とされる。さらに、AC電圧の電界に起因する帶電部材と感光体の振動及び騒音（以下AC帶電音と称す）の発生、及び、放電による感光体表面の劣化などが顕著になり、新たな問題点となっていた。

[0008]特開昭61-57958号公報に開示されるように、導電性保護膜を有する感光体を、導電性微粒を用いて帶電する画像形成方法がある。この公報によれば、感光体として107~1013Ω·cmの抵抗を有する半導電性保護膜を有する感光体を用い、この感光体を1010Ω·m以下の抵抗を有する導電性微粒子を用いて帶電することにより、感光層中に電荷が注入されることなく、感光体をうまく均一に帶電することができ、良好な画像再現を行うことができる旨記載されている。この方法によれば、AC帶電における問題であった振動、騒音は防止できるが、帶電効率は充分ではなく、加えて、転写段トナーを帶電部材である導電性微粒子がかき取ることなどによって帶電部材にトナーが付着し、その結果多數の耐久によって帶電特性の変化が起こる。

[0009]より帶電効率の良い帶電方法としては、感光体へ電荷を直接注入する所謂注入帶電が知られており、前記の特開63-14966号公報によれば、導電性のもので、トナー表面に多く偏在したり、遊離したことを見出された。

[0010]この帶電ローラ、帶電網紙、導電磁気ブランなどの接觸帶電部材に電圧を印加し、感光体表面にあるトランプ単位に電荷を注入する注入帶電を行う方法は、Japan Hard copy 2年論文集P 287の「導電性ローラを用いた接觸帶電特性」などに記載があるが、これらの方針は、暗所絶縁性の感光体に対して、電圧を印加した低抵抗の導電部材で注入帶電を行いう方法であり、導電部材の抵抗値が十分に低く、更に導電部材に導電性を持たせる樹脂（導電フィラーなど）が表面に十分に露出していることが条件になっていた。そのため、前記の文獻においても導電部材としてはアルミ箔や、高溫環境下で十分抵抗値が下がったイオン導電性の導電部材が好ましいとされている。本発明者らの検討によれば感光体に対して十分な電荷注入が可能な導電部材の抵抗値は $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、これ以

上では印加電圧と帶電の間に差が生じ始め帶電電圧の收束性に問題が生じることがわかつている。

[0011]しかししながら、このような抵抗値の低い導電部材を実際に使用すると感光体表面に生じたキズ、ビンホールに対して導電部材から過大なリード電流が流れ込み、周辺の帶電不良や、ビンホールの拡大、導電部材の通電破壊が生じ易い。

[0012]これを防止するには導電部材の抵抗値を $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度以上にする必要があるが、この抵抗値の導電部材では先に述べたように感光体への電荷注入性が低下し、帶電が十分に行われないという矛盾が生じてしまう。

[0013]そこで、接觸方式の導電装置もしくは該導電装置を用いた画像形成方法について上記のような問題点を解消する、即ち、低抵抗の導電部材では防止することができなかった感光体上のビンホールリードという背反した特性を両立させることができた。

[0014]上述のように、感光体に接觸させた導電部材を用いる画像形成方法においては、導電部材の汚れ（スベント）による帶電不良により画像欠陥を生じ易く、耐久性に問題が生じる傾向あり、感光体への電荷注入による帶電においても、導電部材の汚れによる帶電不良の影響を防止することが多数枚プリントを可能にするため急務であった。

[0015]そこで、本発明者らが、電荷注入による導電用いられる感光体の如き導電持体の表面層によく、耐久性に問題が生じる傾向あり、感光体への電荷注入による帶電においても、導電部材の汚れによる帶電においても、導電部材の汚れによる帶電不良の影響を防止することが多数枚プリントを可能にするため急務であった。

[0016]しかししながら、いわゆるブルックトナーの着色剤として使用されているカーボンブラックの如き導電性のものが、トナー表面に多く偏在したり、遊離したりしていると、感光体上の潜像電荷が乱されたり、あるいは、転写部材がトナー表面を介して感光体にリードしたりして、満足な画像が得られないことが判明した。このように転写不良が起きると、特に転写部材との間に転写段トナーを除去するためのクリーニング手段を有さないクリーナーレスシステムの場合に顕著である。

[0017]【課題を解決するための手段】本発明は、静電潜像を担持するための潜電持体に接觸電手段を接觸させて該潜電持体を帶電する導電工程、導電された該潜電持体に潜電荷を形成する潜像形成工程、トナー粒子を有するトナー及び磁性キャリアを有する二成分系潜像剤を保有する現像容器及び該現像容器に保有されている該二成分系現像剤を担持し、現像領域に搬送するための現像潜持体を用いて、現像領域で該潜像持体を有する現像装置を用いて、現像領域で該潜像持体に担持されている該静電潜像を該二成分系現像剤のトナーで現像しトナー画像を形成する現像工程を有する画像形成方法において、該潜電持体の表面層は、体積抵抗値（A）が $1.08 \sim 1.014 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、該トナーが、少なくとも結晶樹脂とカーボンブラックを含有し、

①該トナーの重量平均粒径が $3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、②該カーボンブラックの平均一次粒子直径が $1.3 \sim 6.0 \mu\text{m}$ であり、かつ、トナー中の分散状態において、一次粒子が $1.0$ 個未満の凝集塊の粒子数をa、 $1.0$ 個以上の凝集塊の粒子数をbとしたとき $a \leq b$ であることを特徴とする画像形成方法に関する。

[0023]また、本発明は、静電潜像を担持するための潜電持体に接觸電手段を接觸させて該潜電持体を帶電する導電工程、導電された該潜電持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、トナー粒子を有する一成分系現像剤を保有する現像容器及び該現像容器に保有されている該二成分系現像剤を担持し、現像領域に搬送するための現像装置を用いて、現像領域で該潜像持体に担持されている該静電潜像を該潜像持体の表面層に少なくとも該潜像持体に担持されている該二成分系現像剤の現像層を接觸させて現像し現像画像を形成する現像工程を有する画像形成方法において、該潜像持体の表面層は、体積抵抗値（A）が $1.08 \sim 1.014 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、該トナーが、少なくとも結晶樹脂とカーボンブラックを含有し、

①該トナーの重量平均粒径が $3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、②該カーボンブラックの平均一次粒子直径が $1.3 \sim 6.0 \mu\text{m}$ であり、かつ、トナー中の分散状態において、一次粒子が $1.0$ 個未満の凝集塊の粒子数をa、 $1.0$ 個以上の凝集塊の粒子数をbとしたとき $a \leq b$ であることを特徴とする画像形成方法に関する。

[0024]本発明の目的は、鮮明な画像特性を有し、かつ、ハーフトーンのガサツキのない画像形成方法を提供することにある。

[0025]特開平7-064337号公報にもDBP吸油量の小さいカーボンブラックと特定の構造を有する鉄化合物の組合せの記載はあるが、トナーの帶電安定化の効果は認められるものの、本発明の如き比較的低い抵抗値でコントロールされた表面層を有する潜電持体と組合せた場合、必ずしも満足のいくものではなかった。この傾向は、トナーを重合法トナーとした場合より顕著になってしまふ。

[0026]【発明の実施の形態】従来、カーボンブラックは他の顔料と比較して分散しがたい材料であり、特に重合法トナーに適用した場合、重合性单量体中で十分な剪断力がかかることから均一な分散が非常に困難であった。この課題に対して、本発明者は、特定のアノ系金属化合物と吸油量の小さいカーボンブラックを、好みくは固体ワックス存在下で組合せることで解決したのである。

[0027]本発明に用いられるカーボンブラックのよ

うに吸油量が小さいカーボンブラックは、分散が難しく、着色力向上とトナーの帶電特性の両立が難しく、電子写真トナーにはあまり使用されなかつた。

[0028]しかししながら、本発明者は、特定のアノ系金属化合物を分散剤に使用した場合、特に、固体ワックス存在下で、従来使用されていたカーボンブラックよりもはるかに粒子中での分散性が向上し、なおかつ、トナーワックス存在しにくくなり、逆に従来のカーボンブラックを含有するトナーよりも帶電特性に優れることを見出したのである。

[0029]懸濁重合トナーを製造する際には、顔料を十分に分散させるために、使用する重合性单量体中に少

なくとも前記の特定なカーボンブラックと、前記の特定なアノ系鉄化合物を前分散するマスター・バッチ工程を行つて、該潜像持体の表面層は、体積抵抗値（A）が $1.08 \sim 1.014 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、該トナーが、少なくとも結晶樹脂とカーボンブラックを含有し、

①該トナーの重量平均粒径が $3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、②該カーボンブラックの平均一次粒子直径が $1.3 \sim 6.0 \mu\text{m}$ であり、かつ、トナー中の分散状態において、一次粒子が $1.0$ 個未満の凝集塊の粒子数をa、 $1.0$ 個以上の凝集塊の粒子数をbとしたとき $a \leq b$ であることを特徴とするカーボンブラックがトナー表面に存しやすくなり、特

向が困難になる。一方、吸油量が3.0ml/1.00g未満の場合には、トナー粒子中のカーボンブラックの分散性が充分ではなく、着色力の低下やトナーの帶電量の低下が生じやすくなる。

[0031] このカーボンブラックの吸油量は、好ましくは3.0～7.0ml/1.00g、さらに好ましくは3.5～5.5ml/1.00gであることが良い。

[0032] 本発明に用いられるカーボンブラックは、平均一次粒子径が1.3～6.0μm、好ましくは2.5～5.5μm、さらに好ましくは2.5～4.5μmであることが良い。

[0033] カーボンブラックの平均一次粒子径が1.3μmよりも小さい場合には、本発明が用いる特定のアゾ系金属化合物、さらには固体ワックスを組合せたとしても均一な分散が困難であり、使いこなすのが難しく、さらに非常に微細なため、トナー表面から遊離しやすくなる。一方、平均一次粒子径が6.0μmより大きい場合は、良好に分散してもトナーの着色力が低くなりすぎ、着色力をあけるために、多量に使用すると、トナーの帶電が低下してしまい使用に適さない。

[0034] 本発明においては、カーボンブラックのトナー中の分散状態において、一次粒子が1個未満の凝集塊の粒子数をa、10個以上の凝集塊の粒子数をbとしたときa≤b、好ましくはa≤b≤3であることを一つの特徴である。a>bであるとトナーの導電性が高まり、高温下での帶電が不安定となり、カブリ、トナー飛散等が生じやすくなる。

[0035] 本発明者らの検討によると、トナー粒子の重量に対し、前記カーボンブラックの含有量A [wt %]と、前記アゾ系金属錯体化合物の含有量B [wt %]が、好ましくは下記関係

$$3 \leq A/B \leq 4.0$$

を満たすことが良く、さらに好ましくは、下記関係

$$3 \leq A/B \leq 3.0$$

を満たすことが良い。

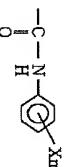
[0036] カーボンブラックに対してアゾ系金属化合物が少なすぎると、固体ワックス存在下でも分散状態が不安定で着色力が低下しやすくなる。さらにトナー表面にカーボンブラックが堆積しやすくなる。

[0037] カーボンブラックに対してアゾ系金属化合物が多くなると、アゾ系金属化合物が二次凝集を起こし易く、分散性が低下するとともに、この二次凝集体が重合阻害を起こし易く、トナー粒子として取り出しが困難となる。

[0038] 本発明において、トナー粒子の重量に対するカーボンブラックの含有量A [重量%]が、好ましくは2～2.0重量%、より好ましくは3～1.5重量%、さらには好ましくは5～1.3重量%であることが、高画像濃度とトナーの帶電安定性、カーボンブラックの均一分散性の点で良い。

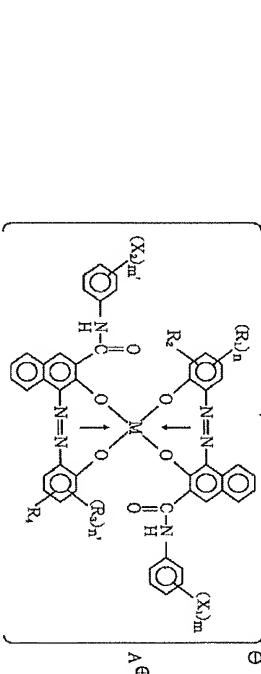
基、カルボキシエスチル基又は

[0045]



を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、mは1～3の整数を示し、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、同一又は異なっており、\*

一般式(2)



[M]は金属元素を示す。X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は同じ或いは異なること及びm'は1～3の整数を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>～18のアルキル基、C<sub>2</sub>～18のアルケニル基、スルホン基、メシリ基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C<sub>1</sub>～18のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンソイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は水素原子又は二トロ基を示し、A<sup>+</sup>は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。】

[0048] 前記アゾ系金属化合物はトナーにおいて負荷制御剤としても用いられる。このアゾ系錯体化合物は公知の手段により合成できる。

[0049] 本発明者の検討によれば、上記の一般式(1)で示されるアゾ系金属化合物が、重合性単量体中で特定なカーボンブラックの分散性を向上させるメカニズムは以下の通りであると考えている。

[0050] すなわち、本発明のアゾ系金属化合物は、重合性単量体に対して適度な親和性を有しており、発泡等の問題もないためにカーボンブラックの分散性が安定にコントロールするために、カーボンブラックを分散させるための製造ラヂカルが広く、短時間で均一な分散状態が達成される。

[0051] 上記一般式(2)のアゾ系金属錯体化合物の代表的な具体例としては、次のような化合物が挙げられる。

[化8]

[0052] [化8]

\* A<sup>+</sup>は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。】

[0046] 上記一般式(1)で示される化合物において、特に下記一般式(2)の錯体化合物が、本発明の重合性単量体中の分散性及び水素単量体中でトナー表面へ存在しやすく、トナー粒度分布がシャープになる点で好ましい。

[0047] 整数を示し、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、同一又は異なっており、\*を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、mは1～3の整数を示し、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、同一又は異なっており、\*

一般式(2)



[M]は金属元素を示す。R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>～18のアルキル基、C<sub>2</sub>～18のアルケニル基、スルホンアミド基、メシリ基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C<sub>1</sub>～18のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンソイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は水素原子又は二トロ基を示し、A<sup>+</sup>は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。】

[0053] 前記アゾ系金属化合物はトナーにおいて負荷制御剤としても用いられる。このアゾ系錯体化合物は公知の手段により合成できる。

[化8]

[0054] [化8]

15

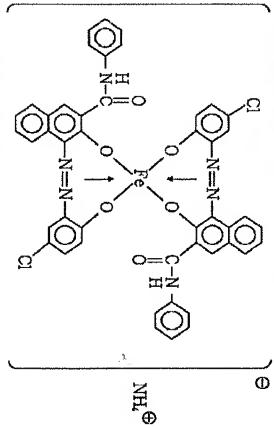
16

17

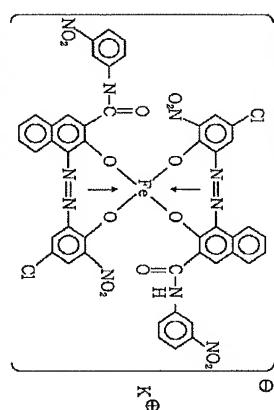
18

19

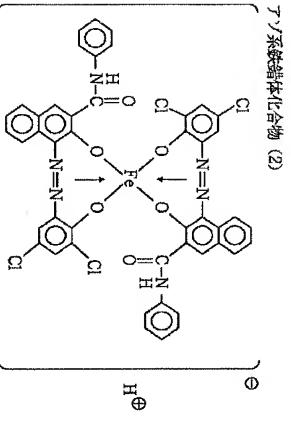
アゾ系鉄錯体化合物 (1)



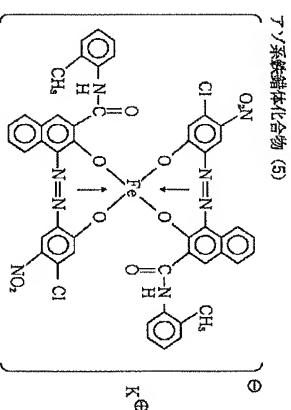
アゾ系鉄錯体化合物 (4)



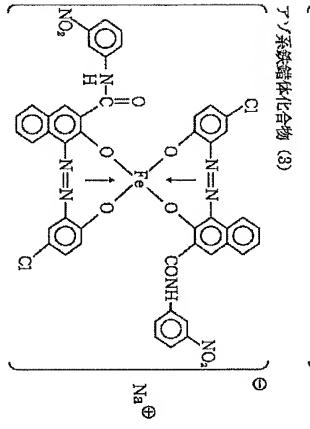
アゾ系鉄錯体化合物 (2)



アゾ系鉄錯体化合物 (5)



アゾ系鉄錯体化合物 (3)



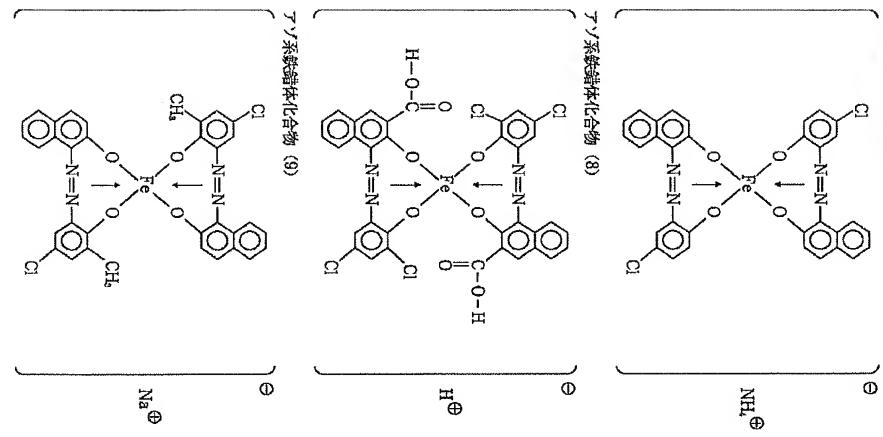
[化9]

[化10]

[0053]

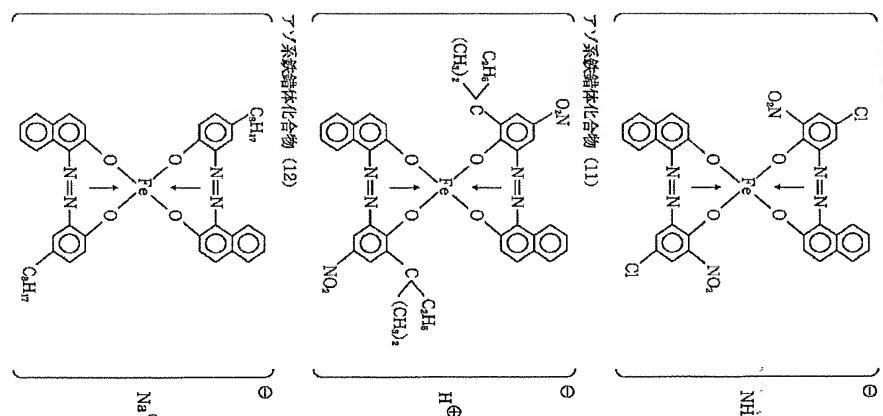
[化1]

[0054]



[0055]

[化11]



[0056] 本発明において、トナー粒子の重量に対する

固体ワックスの含有量は、好ましくは0.1～5.0

重量%、より好ましくは0.3～3.0重量%、さらに

好ましくは0.3～2.0重量%がカーボンブラックの

分散状態を安定化させ、内包化を徹底させる点で良い。

[0057] 含有量が0.1重量%未満の場合にはカーボンブラックの内包化が不十分で、帶電不良を起こしやすく、カブリやトナー飛散が生じやすくなる。一方、含有量が5重量%を超えるヒトナーとしての流动性が悪化し、結果として耐久によりカブリやトナー飛散が発生しやすくなる。

[0058] 本発明に用いるトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、そのような添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフルオロヒドリデンの如き滑剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）、シリカ粒子、シリコーン樹脂粒

子、アルミニナ粒子、有機樹脂粒子の如き転写助剤があげられる。

[0059] 本発明に用いるトナー粒子の製造にあつては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分级によって得る方法；結着樹脂溶液中に着色剤の如きトナー原料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法；及び結着樹脂を構成し得る重合性単量体に所定材料を混合した後、この懸濁液を重合させることによりトナー粒子を得る重合トナー製造方法；が適用できる。

[0060] その中でも、クリーナーシステムを用いた場合に要求される高い転写効率を達成できる粒径に近いトナー粒子を製造することができ、かつ着色剤を含有しないフリー・シユルの生成が生じ難い点で、トナー粒子を重合トナー製造方法で製造することが好ましい。

[0061] 本発明において、トナー粒子の重量平均粒

径(D<sub>4</sub>)は、3～10μm、好ましくは4～9μmであることが高画像濃度と高画質化の両立の点で良い。

[0062]トナー粒子の重量平均粒径が3μm未満の場合には、トナー飛散、カブリ等の欠陥を生じ、10μmを超える場合には、微小ドットの再现性の低下あるいは転写時の飛び散り等が生じ高画質化の妨げとなる。

[0063]さらに、本発明においては、好ましくは重合法によりトナー粒子を製造するが、この重合過程で、カーボンブラックは前述の通り重合阻害を生じさせ難いことから、生成されるトナー粒子も超微粉やトナー粒子同士の凝集した粗粉の含有割合が少なく、シャープな粒度分布を有しているものである。

[0064]このトナー粒子の粒度分布として4μm以下のトナー粒子が20個数%以下、好ましくは5～15個数%、12、7μm以上のトナー粒子が1、5体積%以下、好ましくは0、1～1、3体積%であることが、トナーの帶電が均一化して好ましい。

[0065]一方、12、7μm以上のトナー粒子が多いと、特に、本発明の一例であるクリーナーレスシステムに適用した場合、トナリュースによってカブリが発生しやすくなる。

[0066]一方、12、7μm以上のトナー粒子が1、5体積%より多いと、特に、本発明の一例である中間転写体のシステムに適用した場合、飛び散りが発生しやすくなる。

[0067]さらに、本発明において、トナー粒子中のカーボンブラックの分散状態は、トナー断面を透過型顕微鏡で観察した際に、カーボンブラックは、結晶樹脂中にトナー中央部の方に多く存在し、トナー表面にはあまり存在しないことが望ましい。

[0068]本発明において、非磁性トナー及び非磁性トナー粒子とは、飽和磁化が2.0Am<sup>2</sup>/kg以下のトナー及びトナー粒子をいう。

[0069]本発明において、非磁性トナーの体積固有抵抗値は、好ましくは1.010～1.016Ωcm、より好ましくは1.012～1.016Ωcm、さらに好ましくは1.013～1.016Ωcmであることが長期にわたって、トナーの帶電を安定化させる点で良い。

[0070]非磁性トナーの体積抵抗値が1.010Ωcm未満の場合には、特に高温下においてトナーの帶電が低く下しやすく、1.016Ωcmを超える場合には、特に低温下で画像耐候性が2%以下のオリジナル原稿を連續プリントした際、画像濃度が低下しやすくなつて好ましくない。

[0071]本発明においては、前記トナーを形成する際、使用する重合性单量体中に前記カーボンブラックと前記アソ系金属化合物を前分散するマスター・バッチ工程における分散液において、特にカーボンブラックの分散性向上の効果が著しい。これは、重合性单量体に対し、カーボンブラックがより高濃度で分散するために粘

度が大きくなり、分散効果が大きいためである。さら

に、固体ワックスの存在で第2の重合性单量体に希釈しても、カーボンブラックの再凝聚が起りにくくなる。

[0072]本発明のトナーに用いられる重合性单量体としては、ステレン、o(m-, p-)メチルスチレノン、m(p-)エチルスチレンの如きスチレン系单量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ヘニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシン、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き

(メタ)アクリル酸エステル系单量体；ブチジエン；イソブレン；シクロヘキセン；(メタ)アクリロニトリル；アクリル酸アミドが好ましい。これらは、単独または混合して用いられる。混合して用いる場合には、出版物ボリマー・ハンドブック第2版III-P-139～192 (John Wiley & Sons社製)に記載の理

論ガラス温度(T<sub>g</sub>)が、40～75°Cを示すように单量体を適宜組み合わせて用いる。理論ガラス転写温度が40°C未満の場合には、トナーの保存安定性や発色剤の耐久安定性の面から好ましく、75°Cを超える場合は定着点の上昇をもたらし、特にフルカラートナーの場合においては各色トナーの混色が不十分となり色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性を著しく低下させ高画質の面から好ましくない。

[0073]本発明において、トナーの樹脂成分のGPC(ゲルペーミエーションクロマトグラフ)による分子量分布において、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が、好ましくは5,000～1,000,000、より好ましくは7,000～500,000であることが良く、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)と数平均分子量(M<sub>n</sub>)の比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が、好ましくは2～100、より好ましくは3～50であることが定着率チャートが広く、トナー帶電付与部材の汚染防止の点で良い。

[0074]トナーの樹脂成分の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が5,000未満の場合には、高温側の非オフセット領域が狭くなると同時に、トナーの帶電付与部材の汚染が生じやすく、トナーの帶電不良が生じやすい。1,000,000を越える場合には、定着性が悪化してしまう。

[0075]さらに、トナーの樹脂成分のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が2未満の場合には、定着可能温度領域が極端に狭くなつた場合、ブラック画像が沈んだ感じで進感が生じ、好ましくない。

[0076]本発明に用いられるアソ系金属化合物は、荷電抑制剤としての機能も有しているが、さらに別の荷

御剤としては、公知のものが利用できる。具体的化合物としては、ネガ系としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を鋼鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリクスアレン等が挙げられ、ポジ系として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。

[0077]本発明において、熱定着時の定着部材に対する離型性をよくする目的で、トナー粒子中にさらに炭化水素系化合物である固体ワックス成分を、離型剤として好ましく用いられることが好ましい。本発明に離型剤として好ましく用いられるワックス成分としては、エステルワックス及びこれらの変性物(例えば、酸化物やグラフト処理物)、高級脂肪酸及びその金属塩、アミドワックスがあげられる。これらワックス類は環球法(JIS K 2531)による軟化点が40～130°C、好ましくは50～120°Cを有するものが良い。このワックス成分の軟化点が40°C未満の場合にはトナーの耐プロツターリング性及び保形性が不十分であり、130°Cを超える場合は離型性的効果が不十分となる。

[0078]本発明においては、長鎖アルキル基を有するエステルワックスが好ましく使用でき具体的には、下記の一般式を満足するエステルワックスが好適である。

$$\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$$

[上記式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数1.5～4.5を有する炭化水素基を夫々示す]

[0079]更に、本発明においては、上記式で示されるエステル化合物を含み、且つ、トータルの炭素数が同一であるエスチル化合物が5.0～9.5重量%の範囲で含有されているエスチルワックスからなるワックス組成物を使用することが、特に好ましい。

[0080]本発明においては、トータルの炭素数が同一のエスチル化合物の含有量を、下記に説明するガスクロマトグラフィー法(GC法)によって測定した。

[0081]本発明においては、トータルの炭素数が同一のエスチル化合物の含有量を、下記に説明するガスクロマトグラフィー法(GC法)によって測定した。

[0082]本発明においては、GC-17A(島津製作所製)を用いてガスクロマトグラムを測定した。その際、予めトルエンに1重量%の濃度で溶解させた溶液を測定試料とし、そのマイクロリットルをオンカラムインジェクターを備えたGC装置に注入する。カラムは、

0.5mm径×1.0m長のUltra Alloy-1 (HT) を用いた。カラムは、初期温度を40°Cとし、そこから40°C/min. の昇温スピードで2.00°Cまで昇温させ、更に1.5°C/min. で3.50°Cまで昇温させ、次いで7°C/min. の昇温スピードで45.0°Cまで昇温させた。キャリアガスは、Heガスを50kPaの圧力条件で流した。化合物種の同定をする場合に

の流出時間で測定し、得られたガスクロマトグラム同士を比較することや、ガス化成分をマススペクトマトグラフィーへと導入すること等の方法で構造を同定した。また、炭素数が同一のエスチル化合物の含有量は、クロマトグラムの総ピーク面積に対する各ピーク面積の比を求めて算出したこと、夫々を算出した。

[0083]本発明において、長鎖アルキル基を有するエスチルワックスとして特に好ましく用いられるエスチルワックスは、高級アルコール成分と同じく、高級カルボン酸成分から合成されるのが一般的である。これら高級アルコールや高級カルボン酸成分は、通常天然物から得られることが多く、一般的には、偶数の炭素数を有する混合物から構成されている。これら混合物をそのままエステル化した場合は、目的とするエスチル化合物の他に各種の類似構造を持つ副生成物が副生するため、トナーの各特性に悪影響を及ぼし易い。このため、本発明においては、原材料や生成物を溶剤抽出や減圧蒸留操作を用いて精製することによって得られるエスチルワックスを使用することが好ましい。

[0084]また、上記したガスクロマトグラフィー法による測定において、トータルの炭素数が同一のエスチル化合物の含有量が5.0重量%未満のものは、複雑な結晶多形や難溶点降低を生じるため、トナー中に含有させた場合には、主としてトナーの耐プロツキング特性や現象特性に弊害を及ぼす原因の1つとなり易い。更に、本発明において、上記したようなエスチル化合物を使用した場合には、所定のトナーの流動性を得られにくく、また、キャリア粒子や感光体表面にエスチルワックスに起因するフィルミングが生じ易いので、トナーの摩擦荷電量が低下し、充分な摩擦荷電量を維持して得ることが困難となる。

[0085]従つて、本発明においては、エスチルワックス中に、トータルの炭素数が同一のエスチル化合物が、好ましくは5.5～9.5重量%、さらに好ましくは6.0～9.5重量%の範囲で含まれているものを使用するといい。更に、本発明においては、エスチルワックス中に、トータルの炭素数が同一のエスチル化合物が、好ましくは5.5～9.5重量%、さらに好ましくは6.0～9.5重量%の範囲で含まれているものを使用するといい。更に、本発明においては、エスチルワックス中に、一番多く含まれているトータルの炭素数が同一のエスチル化合物と、トータルの炭素数が該炭素数に対して土2の範囲にあるエスチル化合物を含めたエスチル化合物が、物の總含有量が、好ましくは8.0～9.5重量%、より好ましくは9.0～9.5重量%であるものを使用するとよい。

[0086]本発明においては、トナーを構成する際に最も好ましいエスチルワックスは、下記の一般式で表される特に1-1の炭素数が4.4であるエスチル化合物が、エスチルワックス中に5.0～9.5重量%程度含まれているものである。

[0087] [化13]

$$\text{R}'-\text{COO}-\text{R}$$

[式中、R<sub>1'</sub> 及びR<sub>2'</sub> は炭素数1.5～4.5の直鎖状のアルキル基であり、R<sub>2</sub>' が炭素数1.6～4.4の直鎖状のアルキル基であるエスチル化合物のアルキル基を示す]

[0.08.8] 更に、上記式で表されるエスチル化合物のR<sub>1'</sub> 及びR<sub>2'</sub> が、飽和炭素水素基、より好ましくはアルキル基、さらによくは直鎖状のアルキル基である化合物であることが好ましい。特に、R<sub>1'</sub> が炭素数1.5～4.5の直鎖状のアルキル基であり、R<sub>2</sub>' が炭素数1.6～4.4の直鎖状のアルキル基であるエスチル化合物が好ましい。このようなものとしては、具体的には、例えば、以下のエスチル化合物が挙げられる。

#### [化14]

	総炭素数
(1) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	36
(2) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	38
(3) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	38
(4) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	40
(5) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	40
(6) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	40
(7) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	42
(8) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	42
(9) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	42
(10) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	44
(11) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	44
(12) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	44
(13) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	46
(14) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	60
(15) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	50
(16) ... CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ COO - CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ CH <sub>3</sub>	68

[0.08.9] 本発明において使用する上記のようなエスチル化合物を有するエスチルワックスとしてA.S.T.M. D 3418-8に準じて吸熱曲線を測定した場合に、該吸熱曲線の主体極大ピーク(メインピーク) 値の温度(以下、「融点」と呼ぶ)が、40～90℃、より好ましくは55～85℃の範囲にあるものが、トナーの低温定着性、耐オフセット性の向上を図る上で好ましい。

[0.09.1] 即ち、融点が40℃未満であるエスチルワックスは、エスチルワックスの自己凝集力が弱いため、結果として、トナーの耐高温オフセット性を低下させる傾向ある。一方、融点が90℃を超えるエスチルワックスは、直接重合によりトナー粒子を得る場合においては水系媒体中で良好に造粒及び重合を行うため、融点が高い造粒中にエスチルワックスが析出してしまって、粒度分布のシャープな造粒が困難になる傾向がある。

硬度がり、5未満のエスチルワックスを用いた場合には、定着器の圧力依存性及びプロセススピード依存性が大きくなり、耐高温オフセット性効果が低下し易くなる。他方、硬度が5.0を超える場合には、トナーの保存安定性が低下し、また、エスチルワックス自身の自己凝集力も小さいため、耐高温オフセット性が低下する傾向がある。

[0.09.4] 本発明で使用するエスチルワックスは、重量平均分子量(Mw)が2.00～2,000、数平均分子量(Mn)が1.50～2,000であることが好ましく、より好ましくはMwが3.00～1,000、Mnが2.50～1,000であるものが好ましい。即ち、Mwが2.00未満であり、Mnが1.50未満のエスチルワックスを使用した場合には、トナーの耐プロシング性が低下すると共に、低分子量成分が表面に存在し易くなり、トナーの流动性が低下する。一方、Mwが2,000を超えて、Mnが2,000を超えるエスチルワックスを使用した場合には、トナーを製造する場合に造粒性が阻害され、トナーの合一が生じやすくなる。

[0.09.5] 本発明において、ワックスの分子量分布はG.P.C.により次の条件で測定した。

[0.09.6] (G.P.C.測定条件)  
装置 : G.P.C.-150 C (ウォーターズ社製)  
カラム : GMH-H T 30 cm 2連 (東ソー社製)  
温度 : 135℃  
溶媒 : o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)  
流速 : 1.0 ml/min  
試料 : 0.15%の試料を0.4 ml注入

[0.09.7] 以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用した。更に、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でボリエチレン換算することによって算出した。

[0.09.8] 本発明において、プラックトナーは、前述の重合性单量體の重合によって合成された樹脂に加えて他の樹脂を含有することができる。

[0.09.9] このような他の樹脂をさらに含有するプラ

ックトナー粒子は、重合法によるプラックトナー粒子の

製造過程において、少なくとも重合性单量體、カーボン

ブラック及びアソ系金属化合物と共にこの他の樹脂を添

加して重合性单量體組成物を調製し、この調製された重合性单量體組成物を重合することによって製造することができる。

[0.10.0] 例え、水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用することができないア

ミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルファン酸基、グリ

シジル基、二トリル基の如き親水性官能基含有の重合性

单量體成分をトナー粒子中に導入する時には、これらと

スチレンあるいはエチレンの如きビニル化合物とのラン

ダム共重合体、ブロツク共重合体、あるいはグラフト共重合体の如き共重合体の形にして、あるいはボリエステル、ボリアミドの如き重総合体、ボリエーテル、ボリイミンの如き重付加合体の形とすれば、使用することが可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー粒子中に共存させることは、重合性单量體組成物の水系媒体内での重合時に前述のワックス成分を相分離させ、トナー粒子においてより内包化が強力となり、本発明の目的とするトナーの性能を向上させることが出来るので好ましい態様である。

[0.10.1] この極性官能基を含む高分子重合体の含有量が1重量%未満の場合には、内包化させたワックスがトナー表面に出て離型効果を発揮するには少過ぎ、20重量%、より好ましくは2～16重量%であることが良い。

[0.10.2] この極性官能基を含む高分子重合体の含有量が1重量%未満の場合には、内包化させたワックスがトナー表面に出て離型効果を発揮するには少過ぎ、20重量%、より好ましくは2～16重量%である。

[0.10.3] この極性官能基を含む高分子重合体の重量平均分子量は、5,000以上が好ましく用いられる。

[0.10.4] 重合性单量體を重合して得られるトナーの重平均分子量が5,000未満、特に4,000を下回ると、極性官能基を含む高分子重合体が表面付近に集中し易い為、現像性や耐プロシング性に悪い影響が生じ易くなり好ましくない。

[0.10.5] 本発明において重合法によりトナー粒子を製造するために用いられる重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルペロニトリル)、2,2'-アゾビス-(2-チクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-

ジメチルペレニトリル、アゾビスソチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソブロビルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が用いられる。

[0.10.6] この重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には重合性单量體に対する0.5～2.0重量%であることが、トナーの分子量分布を制御し、かつ反応条件のラチチュードを広げることから好ましい。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、十時間半滅期温度を参考に、単独又は混合した。本発明者らの検討によれば、上記の方法で測定した

[0.09.9] 本発明において、A.S.T.M. D 3418-8に準ずる測定は、パーキンエルマー社製DSC-7を用いて行った。装置検出部の温度補正是、インジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いた。サンプルは、アルミニウム製パンを用い、対照用に空ペンをセットし、昇温速度10℃/minで測定を行った。

[0.09.10] また、本発明に用いるエスチルワックスは、硬度0.5～5.0を有するものであることが好ましい。このエスチルワックスの硬度は、直徑2.0mmφで厚さが5mmの円筒形状のサンプルを作製した後、島津製作所製のダイナミック起微小硬度計(DUH-200)を用いてビックカース硬度を測定した値である。測定条件としては、0.5gの荷重で負荷速度が9.67mm/minの条件下、10μm変位させた後1.5秒間保持し、得られた打痕形状を測定してビックカース硬度を求めた。本発明者らの検討によれば、上記の方法で測定した



【013-4】本発明に好ましく用いられる導電性磁性アラシ帶電器としては、非磁性スリーブと、スリーブに内包したマグネットと、このマグネットの磁力によりスリーブ上に磁気拘束された導電性磁性粒子とを有するものである。

【013-5】上記導電用磁性粒子の重量平均粒径は5~45μm、より好ましくは10~45μm、さらに好ましくは2.0~40μmが良い。

【013-6】導電用磁性粒子の重量平均粒径が5μmよりも小さい場合、導電性粒子の重量平均粒径が5μm以下し、結果として導電用磁性粒子による重量平均粒径が4.5μmより大きいと、導電用磁性粒子によるフランジの總が粗い状態となり、導電ムラが生じやすく、画質劣化が起きやすくなる。

【013-7】本発明に用いられる導電部材の体積抵抗値は、1.07~1.011Ω·cm、好ましくは1.07~1.09Ω·cm未満Q·cmであることが良い。

【013-8】導電部材の体積抵抗値が1.07Ω·cm未満の場合には、導電部材たる磁性粒子が導電持体へ付着するのを防止するのに困難になる。導電部材の体積抵抗値が1.011Ω·cmを超える場合には、特に低温下において、導電持体への導電付与能が低下して、導電不良が生じやすくなる。

【013-9】さらに、導電用磁性粒子は、コア材表面に表面層を設けるとより好ましい、このような表面層としでは、シランカップリング剤、チタンカップリング剤の如きカップリング剤、導電性樹脂あるいは導電性磁性粒子を含有する樹脂(好ましくはフッ素系樹脂、シリコーン系樹脂)が挙げられる。

【014-0】本発明に特に好ましく使用されるカップリング剤としては、碳水基部分に、炭素原子が6個以上直鎖状に連なる構成を含むものである。この構成を含むことによる効果としては、摩擦導電的な面では、アルキル基の電子供与性により、特に摩擦導電においてマイナス電性を無理なく付与することが可能となる。さらに、アルキル基は比較的酸化性に強く、導電用磁性粒子同士の摩擦による機械的あるいは熱的な劣化に対しても強い。更に、長鎖であると前記の機械的あるいは熱的な負荷に対して分子鎖が切断されたとしても、残存部分はアルキル基であるから摩擦導電性という観点からは、長期にわたり変形の少ない構成である理由と考えられる。

【014-1】この観点からアルキル基は、炭素数6個以下の好ましくは8個以上連なることが必要であり、30個以上までは可能と考えられる。アルキル基の炭素数が30個を超えると、溶剤に不溶となる傾向があり、導電用磁性粒子表面に均一に処理することが難しくなり、さら

【015-2】従って、本発明に用いられる現像用キャリアとしては、キャリアコアの表面を樹脂で被覆した樹脂コートトキヤアが好ましい。キャリアコアとしては、重合法によって製造されるマグネットイト含有重合法樹脂キアリコアが好ましい。

【015-3】重合法樹脂キアリコアとしては、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の他に、金属酸化物として、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaO、SrO、MgO、MnOまたはそれらの混合物を含有するのが好ましい。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>量としては、すべての酸化物基準で0.2~0.8(重量比)であることが好ましい。

【015-4】重合法樹脂キアリコアとしては、その製法上、形状が球状になりやすく、かつシヤープな粒度分布が達成できるので、それ故、フェライトイキアリコアよりも小粒径化しても、キアリの感光体への付着については有利である。したがって重合法樹脂キアリコアに含有される金属酸化物は、親油化処理されてい

ることが金属酸化物微粒子の脱離を防止する上で好ましい。親油化処理された金属酸化物は、ハイドロゲン樹脂中に分散させコア粒子を形成する場合、均一かつ高密度でハイドロゲン樹脂中に取り込まれることが可能となる。

【015-5】更に、本発明で使用する重合法樹脂キアリコアに含有される金属酸化物は、親油化処理されていて表面が平滑な粒子を得る上で重要である。

【015-6】親油化処理はシラン系カップリング剤、チタート系カップリング剤、アルミニウムカップリング剤の如きカッティング剤や種々の界面活性剤を表面処理することが好ましい。

【015-7】特にシランカップリング剤、チタート系カッティング剤、あるいは界面活性剤の中から選ばれる1種以上のもので表面処理することが好ましい。

【015-8】シラン系カップリング剤としては、碳水性基、アミノ基あるいはエポキシ基を有するものを用いることができる。碳水性基をもつシラン系カップリング剤として例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシ)シラン等を挙げることができる。アミノ基をもつシラン系カップリング剤としては、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシジエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメチルトリキシシラン、N-β-フェニル-γ-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。エポキシ基をもつシリカ系カップリング剤としては、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピル

38

キシリル)トリメトキシシランが挙げられる。

【015-9】チタート系カップリング剤としては、例えば、インプロピルトリイソステアロイルチタート、イソブロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタート、インプロペルトルス(ジオクチルビロホスフェト)チタートを挙げができる。

【016-0】界面活性剤としては、市販の界面活性剤を使用することができる。

【016-1】本発明に用いられるキャリアにおいて、キャリアコアの表面を被覆する被覆樹脂としては、特定位の架橋性シリコーン樹脂あるいはフッ素樹脂とアクリル樹脂との共重合体が好ましく使用でき、特に好ましくは、加水分解反応基を有し、加水分解反応により硬さが促進される架橋性シリコーン樹脂が良い。

【016-2】さらに、本発明において用いる現像用キャリアは、50%粒径(メジアン径)が好ましくは2.0~5.0μm、より好ましくは2.0~4.5μmであることが好ましい。

【016-3】現像用キャリアの50%粒径が5.0μmより大きい場合には、ベータ画像の均一性及び微小ドットの再現性が低下する傾向にある。現像用キャリアの50%粒径が2.0μm未満であると、現像用キャリアが感光体へ付着し易くなり、感光体に傷等が発生し、画質劣化の原因となる。

【016-4】さらに、本発明において、良好な現像特性の効果をより一層効果的にするために、現像用キャリアの見掛け密度は好ましくは1.2~3.2g/cm<sup>2</sup>とすることが良い。

【016-5】現像用キャリアの見掛け密度が上記範囲の下限値より小さないと、キャリア付着が発生し易くなる。

【016-6】現像用キャリアの見掛け密度が上記範囲の上限値より大きいると、キャリア付着が悪くなり、トナー飛散が発生し易くなるだけでなく、画質劣化も早まってしまう。

【016-7】さらに、本発明で用いられる現像用キャリアは、飽和磁化が2.0~6.5A/m<sup>2</sup>/kG、トナーおよびキャリアを現像スリーブ上に良好に搬送保持するためには、好ましくは2.0~4.5A/m<sup>2</sup>/kGの磁性特性を有することが、現像用キャリアによって形成される磁性ブランジの總における現像用キャリアの密度が高まることが、現像用キャリアの飽和磁化が6.5A/m<sup>2</sup>/kGを超える場合には、總立ちが固く締った状態となり、より好ましい。

【016-8】現像用キャリアの飽和磁化が2.0A/m<sup>2</sup>/kG未満の場合には、潜像持体にキャリアが付着しやすくなる。現像用キャリアの飽和磁化が6.5A/m<sup>2</sup>/kGを超える場合には、總立ちが固く締った状態となり、

潜像持体にキャリア自身がチャージアップしてしまい、補給トリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキサメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピル



よる現像規制が弱まりトナーのトリボが低下しかブリや

するくなる。

【0194】この磁性キャリア粒子層は、現像スリーブ11が矢印方向に回転駆動されても磁気力、重力に基づく拘束力と現像スリーブ11の移動方向への搬送力との鉛合によってスリーブ表面から離れるに従って動きが速くなる。重力の影響により落下するものもある。

【0195】従って磁場NとNの配設位置と磁性キャリア粒子の運動性及び磁気特性を適宜選択することにより、磁性キャリア粒子層はスリーブに近いほど磁場N1方向に搬送し運動層を形成する。この磁性キャリア粒子の移動により、現像スリーブ11の回転に伴つて現像領域へ現像層は搬送され現像に供される。

【0196】また、現像されたトナー画像は、搬送されくる転写材(記録材)25上へ、ハイアス印加手段26により転写ハイアス印加されている転写手段である転写フレード27により転写され、転写材上に転写されたトナー画像は、図示されていない定着装置により転写材に定着される。転写工程において、転写材に転写されずに感光ドラム1上に残った転写残トナーは、帶電工程において、帶電を調整され、現像時に回収される。

【0197】図3は、本発明の画像形成方法をフルカラーパン画像は、図示されていない定着装置により転写材に定着される。転写工程において、転写材に転写されずに感光ドラム1上に残った転写残トナーは、帶電工程において、帶電を調整され、現像時に回収される。

【0198】フルカラー画像形成装置本体には、第1画像形成ユニットPa、第2画像形成ユニットPb、第3画像形成ユニットPc及び第4画像形成ユニットPdが併設され、各々異なる色の画像が潜像形成、現像、転写のプロセスを経て転写材上に形成される。

【0199】画像形成装置に併設される各画像形成ユニットの構成について第1の画像形成ユニットPaを例に挙げて説明する。

【0200】第1の画像形成ユニットPaは、静電荷像保持体としての抵抗隔壁された表面層を有する直径30mmの電子写真感光体ドラム61aを具備し、この感光体ドラム61aは矢印a方向へ回転移動される。62aは帶電手段としての一次帯電器であり、直径16mmのスリーブの表面上に形成された磁気ブランが感光ドラム61aの表面に接触するよう配置されている。67aは、一次帯電器62aにより表面が均一に帶電されいる感光体ドラム61aに静電荷像を形成するためのレーザー光であり、図示されていない露光装置により照射される。63aは、感光ドラム61a上に保持されている静電荷像を現像してカラートナー画像を形成するための現像手段としての現像装置でありカラートナーを保持している。64aは感光体ドラム61aの表面に形成されたカラートナー画像をベルト状の転写材保持体68にによって搬送されて来る転写材(記録材)の表面に転写するための転写手段としての転写フレードであり、この転写フレード64aは、転写材保持体68の裏面に当接して転写ハイアスを印加し得るものである。

直接印加可能な接触転写手段を用いることが可能である。

【0201】第1の画像形成ユニットPaは、一次帯電器62aによって感光体ドラム61aを均一に一次帯電した後、露光装置67aにより感光体に静電荷像を形成し、現像装置63aで静電荷像をカラートナーを用いて現像し、この現像されたトナー画像を第1の転写部(感光体と転写材の当接位置)で転写材を第1の転写部(感光体と転写材の当接位置)で転写材を保持するベルト状の転写材保持体68の裏面側に当接する転写フレード64aから転写ハイアスを印加することによって転写材の表面に転写する。

【0202】現像によりトナーが消費され、T/C比が低下すると、その低下をコイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサー85で検知し、消費されたトナー量に応じて補給用トナー65を供給する。なお、トナー濃度検知センサー85は図示されないコイルを内部に有している。

【0203】本画像形成装置は、第1の画像形成ユニットPaと同様の構成で、現像装置に保有されるカラートナーの色異なる第2の画像形成ユニットPb、第3の画像形成ユニットPc、第4の画像形成ユニットPdの4つの画像形成ユニットを併設するものである。例えば、第1の画像形成ユニットPaにイエロートナー、第2の画像形成ユニットPbにマゼンタトナー、第3の画像形成ユニットPcにシアントナー、及び第4の画像形成ユニットPdにブラックトナーをそれぞれ用い、各画像形成ユニットの転写部で各カラートナーの転写材上の転写が順次行なわれる。この工程で、レジストレーションが合わせ、同一転写材上に一回の転写材の移動で各カラートナーは重ね合わせられ、終了すると分離带電器69によって転写材保持体68上から転写材が分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着器70に送られ、ただ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0204】定着器70は、一対の直径40mmの定着ローラ71と直径30mmの加圧ローラ72を有し、定着ローラ71は、内部に加熱手段75及び76を有している。

【0205】転写材上に転写された未定着のカラートナー画像は、この定着器70の定着ローラ71と加圧ローラ72との圧接部を通することにより、熱及び圧力の作用により転写材上に定着される。

【0206】転写材保持体68は、無端子端部材であり、この定着器70の定着ローラ71と加圧ローラ72との圧接部を通することにより、熱及び圧力の作用により転写材上に定着される。

【0207】転写手段としては、転写材保持体の裏面側に当接する転写フレードに代えてローラ状の転写ローラの如き転写材保持体の裏面側に当接して転写ハイアスを

より、各分解色に応じて逐一的に感光ドラム1に接近して、現像を行う。

【0218】転写装置5Aは、転写ドラム5、転写帶電器5b、記録材を静電吸着するための吸着帶電器5cおよびこれと対向する吸着ローラ5g、そして内側帶電器5d、外側帶電器5e、分離帶電器5fを有している。

転写ドラム5は、回転駆動可能に軸支され、その周囲の開口域に記録材(転写材)を保持する記録材保持体である転写シート51が、円筒状に一体的に調節されている。

【0219】記録材は、記録材カセット7a、7bまたは7cから記録材搬送系を通つて転写ドラム5に搬送され、その転写シート51上に保持される。転写ドラム5は7cから記録材搬送系を通つて転写ドラム5の回転にともない転写された記録材は、転写ドラム5の回転にともない感光ドラム1と対向した転写位置に繰り返し搬送され、転写位置を通過する過程で転写帶電器5bの作用により、記録材上に感光ドラム1上のトナー像が転写されが、より好ましい。

【0210】次に、図4を参照しながら本発明の他の画像形成方法の一例を説明する。

【0211】図4は、本発明の画像形成ユニットPaと同様の構成で、現像装置に保有されるカラートナーの色異なる第2の画像形成ユニットPb、第3の画像形成ユニットPc、第4の画像形成ユニットPdの4つの画像形成ユニットを併設するものである。

【0212】この画像形成装置は、フルカラー複写機に構成されている。フルカラー複写機は、図4に示すように、上部にデジタルカラーライダ部35、下部にデジタルカラーライダ部において、原稿30を原稿台ガラス31上に載せ、露光ランプ32により露光走査することにより、原稿30からの反射光像をレンズ33によりフルカラー画像プリント部36を有する。

【0213】記録材において、原稿30を原稿台ガラス31上に載せ、露光ランプ32により露光走査することにより、原稿30からの反射光像をレンズ33に信号を得る。カーナー色分解画像信号は、増幅回路(図示せず)を経てビデオ処理ユニット(図示せず)にて処理され、デジタル画像プリント部に送出される。

【0214】画像プリント部において、静電荷像保持体である感光ドラム1は、例えは有機光導電体のような感光体であり、矢印方向に回転自在に拘持されている。感光ドラム1の回りには、前露光ランプ11、一次帯電部電器69によって転写材保持体68上から転写材が分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着器70に送られ、ただ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0215】記録材5bにおいて、静電荷像保持体である感光ドラム1は、例えは有機光導電体のような感光体であり、矢印方向に回転自在に拘持されている。感光ドラム1の回りには、前露光ランプ11、一次帯電部電器69によって転写材保持体68上から転写材が分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着器70に送られ、ただ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0216】記録材5bにおいて、静電荷像保持体である感光ドラム1は、例えは有機光導電体のような感光体であり、矢印方向に回転自在に拘持されている。感光ドラム1の表面に形成された露光の光信号を変換され、変換されたレーザ光がポリゴンミラー3aで反射され、レンズ3bおよびミラー3cを介して、露光ドラム1の面上に投影される。

【0217】プリント部は、画像形成時、露光ドラム1を矢印方向に回転させ、前露光ランプ11で除電した後に感光ドラム1を帶電器2により一様にマイナス帶電させて、各分解色ごとに光像Eを照射し、露光ドラム1上に潜像を形成する。

【0218】次に、所定の現像器を動作させて感光ドラム1上に潜像を現像し、露光ドラム1上に潜像を基本とした負電性トナーによる可視像、すなわち、トナー像を形成する。現像器4Y、4C、4M、4Kは、それぞれ

【0219】図5に示す装置システムにおいて、シアン写体を介して記録材に転写することも可能である。

【0220】本発明の画像形成方法においては、潜像形成された静電荷像を現像したトナー像を中間転写体に形成された静電荷像を転写する工程及び中間転写体に転写されたトナー像を記録材に転写する工程を有するものである。

【0221】すなわち、この画像形成方法は、静電荷像保持体に形成された静電荷像を現像することによって形成したトナー像を中間転写体に転写する工程及び中間転写体に転写されたトナー像を記録材に転写する工程を有するものである。

【0222】図5を参照しながら、中間転写体を用いた画像形成方法の一例を具体的に説明する。

【0223】すなわち、この画像形成方法は、静電荷像保持体に形成された静電荷像を現像することによって形成したトナー像を中間転写体に転写する工程及び中間転写体に転写されたトナー像を記録材に転写する工程を有するものである。

【0224】図5を参考しながら、中間転写体を用いた画像形成方法の一例を具体的に説明する。

【0225】図5に示す装置システムにおいて、シアン







[0309] (磁性キャリアの製造例)  
・フェノール(ヒドロキシベンゼン)  
・3.7wt%のホルマリン水溶液  
・水

・エボキシン基を有するシラン系カッティング剤 KBM403 2.80部  
(信越化学工業(株)製)で表面処理されたアルミナ含有マグネットイト  
微粒子(個数平均粒径0.24μm, 比抵抗値5×10.5Ω·cm)  
・KBM403で表面処理されたα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子 1.20部

(個数平均粒径0.40μm, 比抵抗値8×10.9Ω·cm)  
・2.5wt%のアソモニア水 1.5部

上記材料を四ツ口フラスコに入れ、攪拌混合しながら60分間で85℃まで昇温保持し、1.20分間反応、硬化させた。その後30℃まで冷却し500重量部の水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗い、風乾した。次いでこれを減圧下(5mmHg)150~180℃で2.4時間乾燥して、フェノール樹脂を結着樹脂として磁性キャリアコア(A)を得た。磁性キャリアコア(A)には、30℃/80%, 24hr放置後、4wt%の吸着水が存在していた。

[0310] 得られた磁性キャリアコア(A)の表面にアソアミノプロピルトリメトキシシラン [化15]

NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si-CH<sub>3</sub>

の5重量%トルエン溶液を塗布した。  
[0312] 磁性キャリアコア(A)の表面は、0.2重量%のアソアミノプロピルトリメトキシシランで処理されていた。塗布中は、磁性キャリアコア(A)に剪断応力を連続して印加しながら、塗布しつつトルエンを揮発させた。磁性キャリアコア(A)の表面に [化16]

が存在しているのが確認された。  
[0314] 上記処理後にジランカップリング剤で処理された磁性キャリア(A)を70℃で攪拌しながら、シリコーン樹脂KR-221(信越化学工業(株)製)に、シリコーン樹脂固型分に対して3%のアソアミノプロピルトリメトキシシランを添加し、シリコーン樹脂型分として20%になるようトルエンで希釈した後、減圧下で添加して、樹脂複合を行った。以後、2時間攪拌した後、窒素ガスによる雰囲気下で140℃2時間熱処理を行い、凝集をばぐした後、200メッシュ以上の粗粒を除去し、磁性キャリアIを得た。

[0315] 得られた磁性キャリアIの平均粒子径は3.5μmであり、電気抵抗値7×10.13Ω·cm, 1エルステッドにおける磁化の強さ( $\sigma_{1000}$ )4.2Am<sup>2</sup>/kg, 残留磁化( $\sigma_r$ )3.1Am<sup>2</sup>/kgであり、真比重50重量%分散したものを加えたこと以外は、感光体製造例

1と同様に感光体2を作製した。

[0324] これによつて感光体表面層の体積抵抗値は、8×10.7Ω·cmにまで低下した。

[0325] (感光体製造例3) 製造例1において、SnO<sub>2</sub>を使用しない以外は同様にして、感光体表面層の

体積抵抗値5×10.15Ω·cmの感光体3を作製した。

[0326] (帶電部材の製造例1) MgO1.0部, Mn0.1部, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.8部をそれぞれ微粒化した後、水を添加混合し、遠心した後、1300℃にて焼成、粒度を調整した後、平均粒径2.2μmのフェライト芯材(飽和磁化6.3Am<sup>2</sup>/kg)を得た。

[0327] このフェライト芯材に、イソプロポキシトリソステアロイルチタネット1.0部をトルエン9.9部/水1部に混合させたものを、0.1部となるように表面処理して、5.0%粒径が2.5.5μm, 体積抵抗値が7×10.7Ω·cmの磁性粒子aを得た。

[0328] (帶電部材の製造例2) 製造例1のフェライト芯材をジェットミルで粉砕する以外は同様にして、5.0%粒径が2.0.5μm, 体積抵抗値が3×10.7Ω·cmの磁性粒子bを得た。

[0329] (帶電部材の製造例3) 製造例1において、5.0%粒径が4.8.5μm, 体積抵抗値が8×10.6Ω·cmのフェライト芯材を使用する以外は同様に結果たし、6-6-6-6-10-1-2-1-1イロンとメトキシメチル化ナイロンによって10.6Ω·cm程度に抵抗調整された厚さ約1μmの中抵抗層である。

[0330] 第3層は電荷発生層であり、ジアゾ系の顔料を樹脂に分散した厚さ約0.3μmの層であり、レーザ露光を受けることによって正負の電荷対を発生する。

[0331] 第4層は電荷輸送層であり、ポリカーボネート樹脂にヒドロゾンを分散したものであり、P型半導体である。従って、感光体表面に帶電された電荷はこの層を移動することはできず、電荷発生層で発生した正電荷のみを感光体表面に輸送することができる。

[0332] 第5層は電荷注入層であり、光硬化性のアクリル樹脂にSnO<sub>2</sub>超微粒子、更に帶電部材と感光体で混合し、二成分系ブラック現像剤1とした。

[0333] 次に、市販の複写機G.P.5(キヤノン製)の現像装置を図1に示す如く改進、現像スリーブとしてはφ1.6mmのSUSスリーブをサンドプラスにて組み、プラットナーノ.1(8重量部)をV型混合機で混合し、二成分系ブラック現像剤1とした。

[0334] [実施例1] 実施例1において、感光体2と感光体3を用いて、感光体表面層を介して感光電荷が電荷のみを感光体表面に輸送することができる。

[0335] 第5層は電荷注入層であり、光硬化性のアクリル樹脂にSnO<sub>2</sub>超微粒子、更に帶電部材と感光体との接触時間を増加させて、均一な帶電を行うために粒径約0.25μmの四フタルエチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約0.03μmのSnO<sub>2</sub>粒子を樹脂に対して12.0重量%、更に四フタルエチレン樹脂粒子を2.0重量%、分散剤を1.0重量%分散したものである。

[0336] これによつて感光体1の表面層の体積抵抗値は、電荷輸送層単体の場合5×10.15Ω·cmだったのに比べ、8×10.11Ω·cmにまで低下した。

[0337] (感光体製造例2) 感光体製造例1の第5層を、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約0.03μmのSnO<sub>2</sub>粒子を光硬化性のアクリル樹脂に対して30.0重量%分散したものを加えたこと以外は、感光体製造例

ルターを装着したマクベス社製マクベスデンシストメータP.D.91.8タイプ(Macbeth Densitometer RD 91.8 manufactured by Macbeth Co.)を使用して、普通紙上に形成された画像の相対濃度として測定した。

[0338] (2) ベタ均一性反射濃度計RD 91.8(マクベス社製)で測定される画像濃度が1.5である直徑2.0mmの円を5箇所設けたオリジナル原稿を複数し、画像部の画像濃度を反射濃度

計RD 91.8で測定し、その際の最大値と最小値との差を求めた。

◎: 0.04以下  
○: 0.04超 0.08以下  
△: 0.08超 0.12以下  
×: 0.12超

[0339] (3) カブリ抑制

画出前の普通紙の平均反射率D<sub>r</sub>(%)をリフレクトメーター(東京電色株式会社製の「REFLECTOMETER ODELTC-6DS」)によって測定した。一方、普通紙上にベタ白画像を画出し、次いでベタ白画像の反射率D<sub>s</sub>(%)を測定した。カブリ(%)は下記式

Fog(%) = D<sub>r</sub>(%) - D<sub>s</sub>(%)

から算出する。

A: 0.4%未満  
B: 0.4%~0.8%未満  
C: 0.8%~1.2%未満

D: 1.2%以上

[0340] [比較例1] 実施例1において、感光体2部)とブラックナーN.O.1(8重量部)をV型混合機で混合し、二成分系ブラック現像剤1とした。

[0341] 次に、市販の複写機G.P.5(キヤノン製)の現像装置を図1に示す如く改進、現像スリーブとしてはφ1.6mmのSUSスリーブをサンドプラスにて組み、ブラックナーN.O.1(8重量部)をV型混合機で混合し、二成分系ブラック現像剤1とした。

[0342] 第5層は電荷注入層であり、光硬化性のアクリル樹脂にSnO<sub>2</sub>超微粒子、更に帶電部材と感光体との接觸時間を増加させて、均一な帶電を行うために粒径約0.25μmの四フタルエチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約0.03μmのSnO<sub>2</sub>粒子を樹脂に対して12.0重量%、更に四フタルエチレン樹脂粒子を2.0重量%、分散剤を1.0重量%分散したものである。

[0343] これによつて感光体1の表面層の体積抵抗値は、電荷輸送層単体の場合5×10.15Ω·cmだったのに比べ、8×10.11Ω·cmにまで低下した。

[0344] (感光体製造例2) 感光体製造例1の第5層を、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約0.03μmのSnO<sub>2</sub>粒子を光硬化性のアクリル樹脂に対して30.0重量%分散したものを加えたこと以外は、感光体製造例

1と同様に感光体2を作製した。

[0345] これによつて感光体表面層の体積抵抗値は、8×10.7Ω·cmにまで低下した。

[0346] (感光体製造例3) 製造例1において、SnO<sub>2</sub>を使用しない以外は同様にして、感光体表面層の

体積抵抗値5×10.15Ω·cmの感光体3を作製した。

[0347] (帶電部材の製造例1) MgO1.0部, Mn0.1部, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.8部をそれぞれ微粒化した後、水を添加混合し、遠心した後、1300℃にて焼成、粒度を調整した後、平均粒径2.2μmのフェライト芯材(飽和磁化6.3Am<sup>2</sup>/kg)を得た。

[0348] このフェライト芯材に、イソプロポキシトリソステアロイルチタネット1.0部をトルエン9.9部/水1部に混合させたものを、0.1部となるように表面処理して、5.0%粒径が2.5.5μm、体積抵抗値が7×10.7Ω·cmの磁性粒子aを得た。

[0349] 第3層は電荷発生層であり、ジアゾ系の顔料を樹脂に分散した厚さ約0.3μmの層であり、レーザ露光を受けることによって正負の電荷対を発生する。

[0350] 第4層は電荷輸送層であり、ポリカーボネート樹脂にヒドロゾンを分散したものであり、P型半導体である。従って、感光体表面に帶電された電荷はこの層を移動することはできず、電荷発生層で発生した正電荷のみを感光体表面に輸送することができる。

[0351] 第5層は電荷注入層であり、光硬化性のアクリル樹脂にSnO<sub>2</sub>超微粒子、更に帶電部材と感光体との接觸時間を増加させて、均一な帶電を行うために粒径約0.25μmの四フタルエチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約0.03μmのSnO<sub>2</sub>粒子を樹脂に対して12.0重量%、更に四フタルエチレン樹脂粒子を2.0重量%、分散剤を1.0重量%分散したものである。

[0352] これによつて感光体1の表面層の体積抵抗値は、電荷輸送層単体の場合5×10.15Ω·cmだったのに比べ、8×10.11Ω·cmにまで低下した。

[0353] (感光体製造例2) 感光体製造例1の第5層を、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約0.03μmのSnO<sub>2</sub>粒子を光硬化性のアクリル樹脂に対して30.0重量%分散したものを加えたこと以外は、感光体製造例

ルターを装着したマクベス社製マクベスデンシストメータP.D.91.8タイプ(Macbeth Densitometer RD 91.8 manufactured by Macbeth Co.)を使用して、普通紙上に形成された画像の相対濃度として測定した。

[0354] (2) ベタ均一性反射濃度計RD 91.8(マクベス社製)で測定される画像濃度が1.5である直徑2.0mmの円を5箇所設けた。一方、普通紙上にベタ白画像を画出し、次いでベタ白画像の反射率D<sub>s</sub>(%)を測定した。カブリ(%)は下記式

Fog(%) = D<sub>r</sub>(%) - D<sub>s</sub>(%)

から算出する。

◎: 0.04以下  
○: 0.04超 0.08以下  
△: 0.08超 0.12以下  
×: 0.12超

[0355] (3) カブリ抑制

画出前の普通紙の平均反射率D<sub>r</sub>(%)をリフレクトメーター(東京電色株式会社製の「REFLECTOMETER ODELTC-6DS」)によって測定した。一方、普通紙上にベタ白画像を画出し、次いでベタ白画像の反射率D<sub>s</sub>(%)を測定した。カブリ(%)は下記式

Fog(%) = D<sub>r</sub>(%) - D<sub>s</sub>(%)

から算出する。

A: 0.4%未満  
B: 0.4%~0.8%未満  
C: 0.8%~1.2%未満

D: 1.2%以上

[0356] [比較例1] 実施例1において、感光体2と感光体3を用いて、感光体表面層を介して感光電荷が電荷のみを感光体表面に輸送することができる。

[0357] 第5層は電荷注入層であり、光硬化性のアクリル樹脂にSnO<sub>2</sub>超微粒子、更に帶電部材と感光体との接觸時間を増加させて、均一な帶電を行うために粒径約0.25μmの四フタルエチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約0.03μmのSnO<sub>2</sub>粒子を樹脂に対して12.0重量%、更に四フタルエチレン樹脂粒子を2.0重量%、分散剤を1.0重量%分散したものである。

[0358] これによつて感光体1の表面層の体積抵抗値は、電荷輸送層単体の場合5×10.15Ω·cmだったのに比べ、8×10.11Ω·cmにまで低下した。

[0359] (感光体製造例2) 感光体製造例1の第5層を、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約0.03μmのSnO<sub>2</sub>粒子を光硬化性のアクリル樹脂に対して30.0重量%分散したものを加えたこと以外は、感光体製造例

ルターを装着したマクベス社製マクベスデンシストメータP.D.91.8タイプ(Macbeth Densitometer RD 91.8 manufactured by Macbeth Co.)を使用して、普通紙上に形成された画像の相対濃度として測定した。

[0360] (2) ベタ均一性反射濃度計RD 91.8(マクベス社製)で測定される画像濃度が1.5である直徑2.0mmの円を5箇所設けた。一方、普通紙上にベタ白画像を画出し、次いでベタ白画像の反射率D<sub>s</sub>(%)を測定した。カブリ(%)は下記式

Fog(%) = D<sub>r</sub>(%) - D<sub>s</sub>(%)

から算出する。

◎: 0.04以下  
○: 0.04超 0.08以下  
△: 0.08超 0.12以下  
×: 0.12超

[0361] (3) カブリ抑制

画出前の普通紙の平均反射率D<sub>r</sub>(%)をリフレクトメーター(東京電色株式会社製の「REFLECTOMETER ODELTC-6DS」)によって測定した。一方、普通紙上にベタ白画像を画出し、次いでベタ白画像の反射率D<sub>s</sub>(%)を測定した。カブリ(%)は下記式

Fog(%) = D<sub>r</sub>(%) - D<sub>s</sub>(%)

から算出する。

A: 0.4%未満  
B: 0.4%~0.8%未満  
C: 0.8%~1.2%未満

D: 1.2%以上

[0362] [比較例1] 実施例1において、感光体2と感光体3を用いて、感光体表面層を介して感光電荷が電荷のみを感光体表面に輸送することができる。

[0363] 第5層は電荷注入層であり、光硬化性のアクリル樹脂にSnO<sub>2</sub>超微粒子、更に帶電部材と感光体との接觸時間を増加させて、均一な帶電を行うために粒径約0.25μmの四フタルエチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約0.03μmのSnO<sub>2</sub>粒子を樹脂に対して12.0重量%、更に四フタルエチレン樹脂粒子を2.0重量%、分散剤を1.0重量%分散したものである。

[0364] これによつて感光体1の表面層の体積抵抗値は、電荷輸送層単体の場合5×10.15Ω·cmだったのに比べ、8×10.11Ω·cmにまで低下した。

[0365] (感光体製造例2) 感光体製造例1の第5層を、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約0.03μmのSnO<sub>2</sub>粒子を光硬化性のアクリル樹脂に対して30.0重量%分散したものを加えたこと以外は、感光体製造例

る、カブリ抑制、ベタ均一性とともに悪化したので耐久を中止した。これは、カーボンプラックの平均一次粒径が小さいために、カーボンプラックがトナー表面に遊離してしまったためと推測される。

10 3 4 2 1 [比較例 6] 実施例 1においてトナー-N<sub>o</sub>、5を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、画像濃度が低下したので耐久を中止した。これは、カーボンプラックの平均一次粒径が大きいために、着色力が低下したためと推測される。

10 3 4 3 1 [実施例 2] 実施例 1においてトナー-N<sub>o</sub>、6を使用する以外は同様に画出しを行ったところ、ベタ均一性が若干悪化したもののが得られた。これは、アソ系鉄化合物を使用しなかったために、カーボンプラックの分散状態が若干低下したためと推測される。

10 3 4 4 1 [実施例 3] 実施例 1において、帶電部材として、磁性粒子 b を使用する以外は同様にして行ったところ、良好な結果が得られた。

10 3 4 5 1 [実施例 4] 帯電部材として、体積抵抗値が  $9 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  の導電性レーヨンブラシを用いる以外は同様にして行ったところ、若干カブリ抑制が悪化したもののが得られた。

10 3 4 6 1 [実施例 5] 帯電部材として、磁性粒子 c を用いる以外は同様にして行ったところ、画像濃度が若干低下し、若干カブリ抑制が悪化したものの良好な結果

が得られた。

[0 3 4 7] [実施例 6] 画像形成装置として、G P 5 5のかわりに、市販のフルカラー複写機 CLC 24 0 0 (キヤノン製) を改造し、図 3 に示す如く、クリーンユニットをなくし、一次帶電を磁性粒子 a を有する接触帶電ユニットにしたものを使用し、定着装置を実施例 1 同様改造し、トナー-N<sub>o</sub> 1、7、8、9 の 4 色のトナー / 現像剤を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。このときの感光体表面層の体積抵抗値は  $9 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  、感光体径は  $60 \phi$  であり、 $d_1/d_2$  は 3、7.5 であった。

[0 3 4 8] [実施例 7] 画像形成装置として図 5 に示す如く、中間伝写ドラムを使用し、トナー-N<sub>o</sub> 1、7、8、9 の 4 色のトナーを図 7 に示す如く、非磁性一成分現像方式に使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。このときの感光体表面層の体積抵抗値は  $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  、感光体径は  $140 \phi$  であり、 $d_1/d_2$  は 8、7.5 であった。

[0 3 4 9] [実施例 8] 現像装置として図 6 に示す如く、G P 5 5 の現像装置を非磁性接触現像用に改造し、トナー-N<sub>o</sub> 1 を使用して、5 0 0 0 枚の耐久を行ったところ、良好な結果が得られた。このときの  $d_1/d_2$  は 1.88 であった。

[表 1]

が得られた。

[0 3 4 7] [実施例 6] 画像形成装置として、G P 5 5のかわりに、市販のフルカラー複写機 CLC 24 0 0 (キヤノン製) を改造し、図 3 に示す如く、クリーンユニットをなくし、一次帶電を磁性粒子 a を有する接触帶電ユニットにしたものを使用し、定着装置を実施例 1 同様改造し、トナー-N<sub>o</sub> 1、7、8、9 の 4 色のトナー / 現像剤を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。このときの感光体表面層の体積抵抗値は  $9 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  、感光体径は  $60 \phi$  であり、 $d_1/d_2$  は 3、7.5 であった。

[0 3 4 8] [実施例 7] 画像形成装置として図 5 に示す如く、中間伝写ドラムを使用し、トナー-N<sub>o</sub> 1、7、8、9 の 4 色のトナーを図 7 に示す如く、非磁性一成分現像方式に使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。このときの感光体表面層の体積抵抗値は  $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  、感光体径は  $140 \phi$  であり、 $d_1/d_2$  は 8、7.5 であった。

[0 3 4 9] [実施例 8] 現像装置として図 6 に示す如く、G P 5 5 の現像装置を非磁性接触現像用に改造し、トナー-N<sub>o</sub> 1 を使用して、5 0 0 0 枚の耐久を行ったところ、良好な結果が得られた。このときの  $d_1/d_2$  は 1.88 であった。

[表 1]

が得られた。

[0 3 4 7] [実施例 6] 画像形成装置として、G P 5 5のかわりに、市販のフルカラー複写機 CLC 24 0 0 (キヤノン製) を改造し、図 3 に示す如く、クリーンユニットをなくし、一次帶電を磁性粒子 a を有する接触帶電ユニットにしたものを使用し、定着装置を実施例 1 同様改造し、トナー-N<sub>o</sub> 1、7、8、9 の 4 色のトナー / 現像剤を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。このときの感光体表面層の体積抵抗値は  $9 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  、感光体径は  $60 \phi$  であり、 $d_1/d_2$  は 3、7.5 であった。

[0 3 4 8] [実施例 7] 画像形成装置として図 5 に示す如く、中間伝写ドラムを使用し、トナー-N<sub>o</sub> 1、7、8、9 の 4 色のトナーを図 7 に示す如く、非磁性一成分現像方式に使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。このときの感光体表面層の体積抵抗値は  $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  、感光体径は  $140 \phi$  であり、 $d_1/d_2$  は 8、7.5 であった。

[0 3 4 9] [実施例 8] 現像装置として図 6 に示す如く、G P 5 5 の現像装置を非磁性接触現像用に改造し、トナー-N<sub>o</sub> 1 を使用して、5 0 0 0 枚の耐久を行ったところ、良好な結果が得られた。このときの  $d_1/d_2$  は 1.88 であった。

[表 1]

が得られた。

[0 3 4 7] [実施例 6] 画像形成装置として、G P 5 5のかわりに、市販のフルカラー複写機 CLC 24 0 0 (キヤノン製) を改造し、図 3 に示す如く、クリーンユニットをなくし、一次帶電を磁性粒子 a を有する接触帶電ユニットにしたものを使用し、定着装置を実施例 1 同様改造し、トナー-N<sub>o</sub> 1、7、8、9 の 4 色のトナー / 現像剤を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。このときの感光体表面層の体積抵抗値は  $9 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  、感光体径は  $60 \phi$  であり、 $d_1/d_2$  は 3、7.5 であった。

[0 3 4 8] [実施例 7] 画像形成装置として図 5 に示す如く、中間伝写ドラムを使用し、トナー-N<sub>o</sub> 1、7、8、9 の 4 色のトナーを図 7 に示す如く、非磁性一成分現像方式に使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。このときの感光体表面層の体積抵抗値は  $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  、感光体径は  $140 \phi$  であり、 $d_1/d_2$  は 8、7.5 であった。

[0 3 4 9] [実施例 8] 現像装置として図 6 に示す如く、G P 5 5 の現像装置を非磁性接触現像用に改造し、トナー-N<sub>o</sub> 1 を使用して、5 0 0 0 枚の耐久を行ったところ、良好な結果が得られた。このときの  $d_1/d_2$  は 1.88 であった。

[表 1]

	感光体	帶電部材	画像濃度						ライン飛び散り						ベタ均一性						カブリ							
			初期			1万枚			初期			1万枚			初期			1万枚			初期			1万枚				
			NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH		
実施例 1	No.1	I	No.1	磁性粒子 a	1.51	1.5	1.5	1.5	1.47	1.52	1.5	1.5	1.47	1.52	1.5	1.5	1.47	1.52	1.5	1.5	1.47	1.52	1.5	1.5	1.47	1.52	1.5	1.5
比較例 1	No.1	I	No.2	磁性粒子 a	1.43	1.5	1.2	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止
比較例 2	No.1	I	No.3	磁性粒子 a	1.33	1.3	1.5	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止
比較例 3	No.2	I	No.1	磁性粒子 a	1.13	1.1	1.2	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止
比較例 4	No.3	I	No.1	磁性粒子 a	1.52	1.5	1.7	1.6	1.42	1.73	1.5	1.6	1.42	1.73	1.5	1.6	1.42	1.73	1.5	1.6	1.42	1.73	1.5	1.6	1.42	1.73	1.5	1.6
比較例 5	No.4	I	No.1	磁性粒子 a	1.56	1.5	1.7	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止
比較例 6	No.5	I	No.1	磁性粒子 a	1.22	1.1	1.3	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止
実施例 2	No.6	I	No.1	磁性粒子 a	1.48	1.5	1.5	1.5	1.47	1.53	1.5	1.5	1.47	1.53	1.5	1.5	1.47	1.53	1.5	1.5	1.47	1.53	1.5	1.5	1.47	1.53	1.5	1.5
実施例 3	No.1	I	No.1	磁性粒子 b	1.49	1.5	1.5	1.5	1.51	1.53	1.5	1.5	1.51	1.53	1.5	1.5	1.51	1.53	1.5	1.5	1.51	1.53	1.5	1.5	1.51	1.53	1.5	1.5
実施例 4	No.1	I	No.1	帶電ブラシ	1.48	1.5	1.6	1.5	1.42	1.53	1.5	1.6	1.42	1.53	1.5	1.6	1.42	1.53	1.5	1.6	1.42	1.53	1.5	1.6	1.42	1.53	1.5	1.6
実施例 5	No.1	I	No.1	磁性粒子 c	1.44	1.4	1.5	1.4	1.38	1.43	1.4	1.5	1.38	1.43	1.4	1.5	1.38	1.43	1.4	1.5	1.38	1.43	1.4	1.5	1.38	1.43	1.4	1.5

【図面の簡単な説明】  
【図1】本発明の画像形成方法の好適な一例を表す模式図である。

【図2】実施例1で用いた交番電界を示す図である。

【図3】フルカラー画像形成方法の例を示す概略説明図のプラットトナーとしても好適に用いることができる。

である。  
【図4】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の他の例を示す概略的説明図である。

【図5】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の他の例を示す概略的説明図である。

【図6】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の他の例を示す概略的説明図である。

【図7】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の他の例を示す概略的説明図である。

【図8】磁気フランジ帶電器の概略図を示す。

2.7 転写ブレード  
2.8 トナー濃度感知センサー

6.1a 感光ドラム  
6.2a 一次帯電器

6.3a 現像器  
6.4a 転写ブレード

6.5a 捕給用トナー

6.6a レーザー光  
6.7a 転写材保持体

6.8 分離帶電器  
6.9 分離器

7.0 定着器  
7.1 定着ローラ

7.2 加圧ローラ  
7.3 ウェッブ

7.5, 7.6 加熱手段  
7.9 転写ベルトクリーニング装置

8.0 駆動ローラ  
8.1 ベルト駆動ローラ

8.2 ベルト除電器  
8.3 レジストローラ

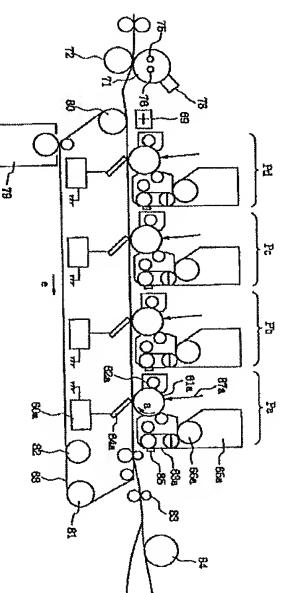
8.5 トナー濃度検知センサー  
19.0 感光ドラム

19.1 基体  
19.2 感光層  
19.3 電荷注入層  
19.4 磁気フランジ帶電器  
19.5 マグネットローラー

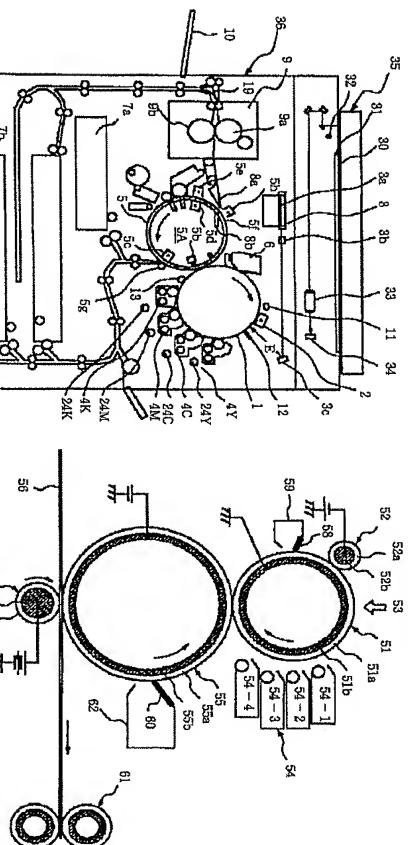
19.6 非磁性スリーブ  
19.7 導電磁性粒子

2.0 捕給口  
2.1 マグネットローラー  
2.2 捕給ストリーブ  
2.3 磁性粒子  
2.4 レーザー光  
2.5 転写材(記録材)  
2.6 バイアス印加手段

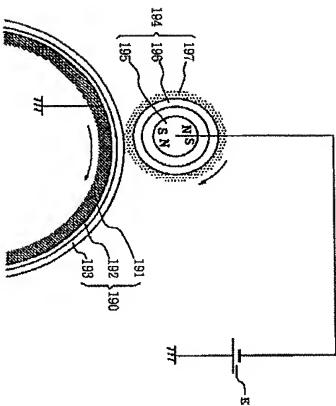
[図3]



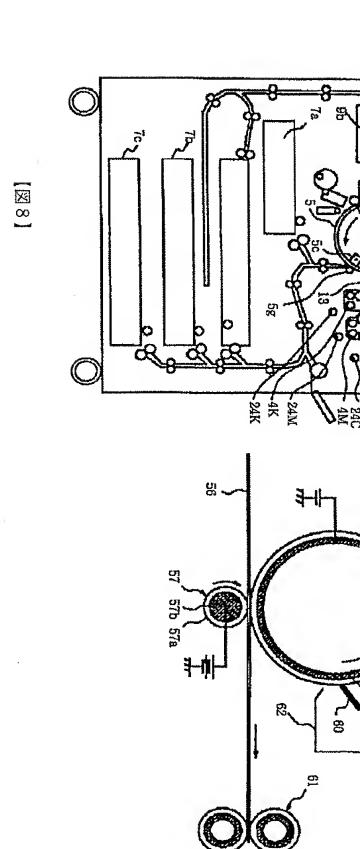
[図4]



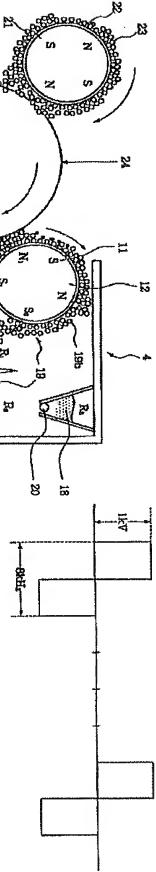
[図5]



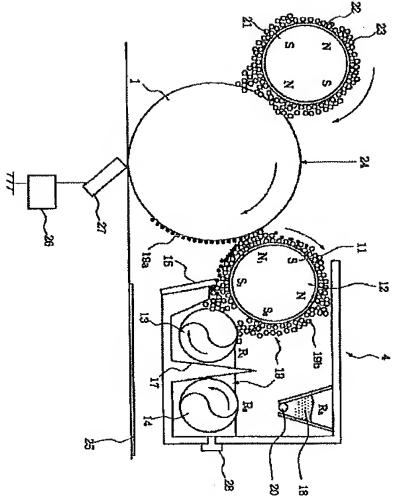
[図6]



[図1]



[図2]



[図7]

1 現像装置  
1.1 現像剤保持体(現像スリーブ)

1.2 マグネットローラー

1.3, 1.4 現像剤搬送スクリュー

1.5 隔壁

1.6 捕給用トナー

1.7 トナー

1.8 キャリア

1.9 捕給口

1.10 マグネットローラー

1.11 捕給ストリーブ

1.12 磁性粒子

1.13 レーザー光

1.14 転写材(記録材)

1.15 バイアス印加手段

[図8]

1.16 現像剤保持体(感光スリーブ)

1.17 現像剤搬送スクリュー

1.18 隔壁

1.19 現像剤

1.20 トナー

1.21 キャリア

1.22 捕給口

1.23 マグネットローラー

1.24 捕給ストリーブ

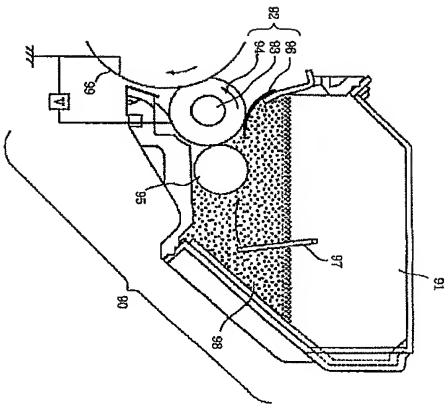
1.25 磁性粒子

1.26 レーザー光

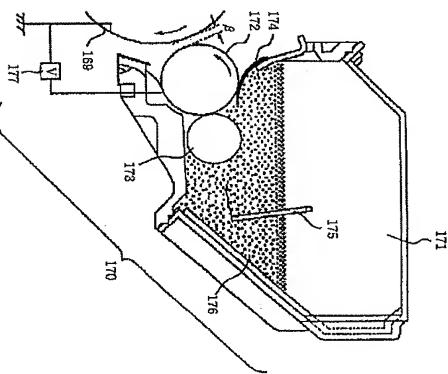
1.27 転写材(記録材)

1.28 バイアス印加手段

[図6]



[図7]



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

試用記号

G 03 G

10 1

15/08

F I

G 03 G

9/08

3 4 6

3 6 5

テーマー<sup>1</sup> (参考)(72) 発明者 鈴鹿 裕司  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内(72) 発明者 勝田 恒史  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内(72) 発明者 谷内 信也  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内Fターム(参考)  
2H003 AA18 BB11 CC04 EE11  
2H005 AA06 AA21 AB06 CA14 C421  
CA22 CB18 DA02 EA05 EA07  
EA10 FA012H030 AB02 BB02 BB23 BB42 BB54  
2H068 AA08 AA54 FC01 FC08 FC15  
2H077 AC02 AD02 AD06 AD13 AD36  
BA07 CA19 DA10 DA54 EA03  
EA15 GA13 GA17